



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 44 19 683 A 1

51 Int. Cl.⁶:

C 25 B 1/28

C 25 B 11/02

C 25 B 9/00

C 25 B 11/08

C 25 B 11/04

C 23 F 1/46

C 23 G 1/36

C 02 F 1/46

C 02 F 1/72

21 Aktenzeichen: P 44 19 683.0

22 Anmeldetag: 6. 6. 94

43 Offenlegungstag: 7. 12. 95

DE 44 19 683 A 1

71 Anmelder:

Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH,
04838 Eilenburg, DE

72 Erfinder:

Thiele, Wolfgang, Dr., 04838 Eilenburg, DE; Heinze,
Gerd, 04838 Eilenburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	42 11 555 C1
DE	41 37 022 C2
DE	40 13 068 A1
DE	39 38 160 A1
DE	38 23 760 A1
DE	26 00 345 A1
DD	2 11 129 B1
DD	2 24 059 B5
DD	99 548
DD	27 961
US	50 45 162 A

US 16 43 900 A

US 49 73 380

US 47 25 374

EP 05 06 000 A2

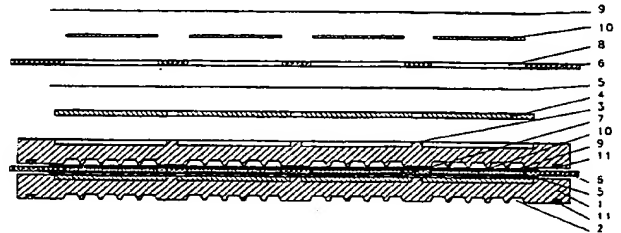
EP 02 42 337 A1

WO 93 20 261 A1

Metalloberfläche 44, 1990, 10, S.465-474;

54 Bipolare Filterpressenzelle für anodische Oxidationen am Platin

57 Um bei hohen Anodenpotentialen ablaufende Oxidationsreaktionen bei gleichzeitiger Regenerierung von Peroxodisulfaten durchführen zu können, sind bipolare Elektrolysezellen in Filterpressenbauart erforderlich, die auch bei höheren Temperaturen einsetzbar sind und deren Anoden nicht korrosionsempfindlich und kostengünstiger als die aufwendig herzustellenden Verbundanoden sind. Bei Beibehaltung der üblichen Elektrodengrundkörper aus Graphit werden die Anoden (5) durch querliegende Streifen, Bänder oder Folien aus glattem Platin gebildet, die auf senkrechten, im Abstand von 10 bis 250 mm angeordneten Kontaktstreifen (3) aus imprägniertem Graphit aufliegen. Die Abdichtung dieser Zwischenkontakte erfolgt durch Anodenisolerplatten (4) und Anodendichtrahmen (6) aus einem flexiblen thermisch beständigen Kunststoff. Die Anodenisolerplatten sind mit Ausnehmungen für die senkrechten Kontaktstreifen versehen, über die die querliegenden Platinanoden plan über mehrere Streifen aufgelegt sind. Die Filterpressenzelle eignet sich insbesondere zur Generation und Regeneration von Peroxodisulfat oder Peroxodischwefelsäure enthaltenden wäßrigen Lösungen sowie zum Abbau von organischen und anorganischen Schadstoffen in Prozeßlösungen und Abwässern.



DE 44 19 683 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 049/419

8/35

Die Erfindung betrifft bipolare Elektrolysezellen in Filterpressenbauart mit Anoden aus glattem Platin, die zur Durchführung von bei hohen Anodenpotentialen ablaufenden Oxidationsreaktionen geeignet sind, insbesondere zur Generation und Regeneration von Peroxodisulfat oder Peroxodischwefelsäure enthaltenden wäßrigen Lösungen sowie zum oxidativen Abbau von anorganischen und organischen Schadstoffen in Prozeßlösungen und Abwässern.

Der technische Stand bei der Peroxodisulfatelektrolyse wird mitbestimmt durch die Anwendung von Bipolarzellen in Filterpressenbauart (s. z. B. DECHEMA-Monographie Bd. 123 VCH-Verlagsgesellschaft 1991 "Electrochemical Cell Design and Optimization Procedures" S. 133 bis 165), deren Einzelzellen aus Grundkörpern aus imprägniertem Graphit bestehen, auf denen alle wichtigen Bauelemente der kathodischen und anodischen Halbzellen einschließlich der Zu- und Abführung der Elektrolytlösungen montiert bzw. in diese integriert sind (DD-PS 27961).

Besonders günstig hat sich die Aufteilung der Anoden- und Kathodenräume in parallel durchströmte Kanäle erwiesen, um einerseits eine in den Anoden räumen unerwünschte Rückvermischung weitgehend zu vermeiden und andererseits einen sich vorteilhaft auf die Zellspannung auswirkenden gasblasenbedingten Katholytumlauf über einen innerhalb einer jeden Einzelzelle angeordneten Rückströmkanal zu begünstigen (DD-PS 99 548).

Aber auch die Nutzung des Auftriebes des anodisch entstehenden Sauerstoffs zur hydrodynamischen Kopp- lung einer größeren Anzahl von Einzelzellen auf annähernd gleicher Niveauhöhe wurde bereits vorgeschlagen (DD-PS 2 81 095).

In solchen technischen Elektrolysezellen werden fast ausschließlich Verbundelektroden aus Platin und einem filmbildenden Metall, z. B. Tantal oder Titan, eingesetzt. Dabei dienen die filmbildenden Metalle als Basismaterial und Stromzuführung zu den aus wirtschaftlichen Gründen meist sehr dünnen Platinfolienelektroden, um den Spannungsabfall innerhalb der Anoden gering zu halten. Bei den Bipolarzellen nach DD-PS 99 548 werden solche Verbundelektroden mit seitlich kontaktierten Tantalfolien eingesetzt, auf denen senkrechte Platinstreifen in der Weise angeordnet sind, daß sie mittig in den anodischen senkrechten Strömungskanälen liegen.

Probleme bereiten jedoch häufig die Schweißverbindungen zwischen dem filmbildenden Metall und den Platinelektroden, da die durch Widerstandsschweißen oder Laserschweißen erhaltenen Verbindungen infolge von Gefügeveränderungen einem deutlich höheren Verschleiß unterliegen.

Dieser Nachteil konnte zwar durch eine Verbindung von Platinfolien und Basismaterial mit der Methode des heißisostatischen Pressens zwischen Trennmittelschichten nach DE-PS 38 23 760 weitgehend beseitigt werden, jedoch stellt dieses aufwendige Verfahren auch einen erheblichen Kostenfaktor dar. Andererseits war es bei den bisher verwendeten Konstruktionsprinzipien der bipolaren Elektrolysezellen mit Elektroden Grundkörpern aus imprägniertem Graphit nicht möglich, auf solche Verbundelektroden generell zu verzichten, ohne den Platinein- satz und/oder den Spannungsabfall in den Anoden unzulässig zu erhöhen.

Die Verwendung dieser Verbundelektroden in Form dünner Folien von maximal 100 µm Stärke erfordert aber auch geringe Abstände zwischen den seitlichen Stromzuführungen zu den Verbundelektroden. Bei den technisch realisierten Elektrolysezellen nach DD-PS 99 548 mit den Typen-Bezeichnungen EZII und EZIII war deshalb die gesamte Elektrodenplattenbreite in mehrere nebeneinander angeordnete Anodensegmente unter- gliedert. Die Stromzuführung zu den in den einzelnen Segmenten positionierten Verbundelektroden erfolgte durch Berührungskontakte zwischen Platinkontaktstreifen an den Verbundelektroden und dem Graphitgrund- körper, die sowohl innerhalb des Anodendichtrahmens als auch zwischen den einzelnen Segmenten angeordnet waren (Zwischenkontakte). Da die Anoden auf den Anodenisolierplatten aus PVC-Hart positioniert waren, mußten diese Kontakte durch die Anodenisolierplatte geführt werden, die Platinkontaktstreifen in geeigneter Weise auf die Graphitkontaktfläche aufgepreßt (Andruckstreifen aus PVC-Hart) und sicher gegen den Anolyten abgedichtet werden (Dichtstreifen aus PVC-Weich). Diese Zwischenkontakte erwiesen sich im Dauerbetrieb besonders dann als potentielle Störquellen, wenn die Zellenhöhe zur Erzielung günstigerer Intensitätskennzif- fern (Grundflächen-Zeit-Ausbeuten) und/oder zur Optimierung des Gas-Liftes durch den Auftrieb der entwik- kelten Gase erhöht werden sollte. Bei Elektrolysezellenhöhen von 2 m, wie sie erstmals mit der Elektrolysezelle EZIII realisiert wurden, erwies sich die sichere Abdichtung dieser Zwischenkontakte infolge des größeren hydrostatischen Druckes im Vergleich zu den nur 0,66 m hohen Elektrolysezellen EZII als äußerst problema- tisch.

Dieses Problem einer vertikalen Maßstabsvergrößerung auf 1,5 bis 2,5 m bei gleichzeitiger weiterer Erhöhung der Grundflächen-Zeit-Ausbeute wurde bei Beibehaltung der Verbundanoden dadurch gelöst, daß schmale Elektrodenplatten mit einer Plattenbreite von 0,2 bis 0,5 m verwendet werden, bei denen unter Verzicht auf die Zwischenkontakte die elektrisch leitende Verbindung zwischen den Graphit-Grundkörpern und den Verbund- elektroden ausschließlich beidseitig innerhalb des Anodendichtrahmens angeordnet sind (DE-PS 42 11 555). Technisch verwirklicht wurden diese Persulfat-Recycling-Elektrolysezellen mit der Typenbezeichnung RZ 01102 mit einer Breite des Graphitgrundkörpers von 0,3 m und einer Nennstromstärke von 0,5 kA. Diese Zellen mit ihrem optimierten Gas-Lift haben sich besonders für Persulfat-Recycling-Prozesse mit anodischer Persulfat- Regeneration bei gleichzeitiger kathodischer Metallabscheidung bewährt, wobei der Gas-Lift im Sinne des DE-PS 41 37 022 zum kontinuierlichen Austrag des pulverförmig abgeschiedenen Metalls mittels einer entspre- chend ausgelegten äußeren Trennvorrichtung genutzt werden kann. Das Hauptanwendungsgebiet dieser Zellen sind Persulfat-Recycling-Verfahren, zum Beispiel zum Beizen von Leiterplatten, bei denen nur relativ geringe Kapazitäten von vorwiegend 2 bis 10 kA erforderlich sind. Bei wesentlich größeren Stromkapazitäten im Bereich von 10 bis 200 kA, wie sie bei der technischen Herstellung von Peroxodisulfaten oder solchen Anwen- dungen zum Metallrecycling wie z. B. beim Recycling von Elektronik-Schrott in Betracht kommen, sind die damit realisierbaren Einheiten zu klein und deshalb kaum wirtschaftlich herstellbar. Ein weiterer Nachteil aller bisher-

beschriebenen bipolaren Zellen mit Graphitgrundkörpern besteht in der unzureichenden Temperaturbeständigkeit, bedingt durch die bisher ausschließliche Ausstattung der Zellen mit Kunststoff-Baugruppen aus PVC (Dichtrahmen Anodenisolierrplatten, Aus- und Eintritte, äußere Trennvorrichtungen u. a.). Alle bisherigen Konstruktionen basieren auf der gleichermaßen guten Verarbeitbarkeit dieser PVC-Werkstoffe durch Kleben und Schweißen. Interessante und zukunftsweisende Anwendungen im Bereich der Umwelttechnik, wie z. B. zur Oxidation von Schadstoffen, bei denen solche Persulfat-Recycling-Zellen infolge des hohen Oxidationspotentials am glatten Platin sowie der beim Gas-Lift realisierbaren günstigen Stofftransporteigenschaften prinzipiell geeignet wären, erfordern aber oft höhere Arbeitstemperaturen von 50 bis 90°C und sind deshalb mit den beschriebenen Persulfat-Zellen nicht realisierbar.

Die durch die Erfindung zu lösende technische Aufgabe besteht deshalb in der Bereitstellung bipolarer Elektrolysezellen mit Platinanoden, die sowohl zur Herstellung und zur Regenerierung von Peroxodisulfaten als auch zur Oxidation von Schadstoffen bei höheren Temperaturen gleichermaßen gut geeignet sind, und die sowohl als Recycling-Zellen geringerer Kapazität als auch in größeren Einheiten mit und ohne optimierten Gas-Lift kostengünstig und unter Verzicht auf korrosionsempfindliche bzw. aufwendige Verbundanoden herstellbar sind.

Diese Aufgabe wurde entsprechend dem Patentanspruch 1 in überraschend einfacher Weise dadurch gelöst, daß bei Beibehaltung der Elektrodengrundkörper aus imprägniertem Graphit die Anoden durch querliegende Streifen, Bänder oder Folien aus glattem Platin gebildet werden, die auf senkrechten, im Abstand von 10 bis 250 mm, vorzugsweise 50 bis 150 mm angeordneten Kontaktstreifen aus imprägniertem Graphit aufliegen. Das Problem der Abdichtung dieser Zwischenkontakte wurde in überraschend einfacher Weise dadurch gelöst, daß sowohl die Anodenisolierrplatte als auch die Anodendichtrahmen aus einem flexiblen vorzugsweise thermisch beständigen Kunststoff, z. B. EPDM, gefertigt sind. Da die Anodenisolierrplatten mit Ausnehmungen für die senkrechten Kontaktstreifen versehen sind, können die querliegenden Platinanoden in einfacher Weise plan über mehrere Kontaktstreifen aufgelegt werden.

Da an den abzudichtenden Übergangsstellen von den Kontaktstreifen zu den vom Anolyten durchströmten Anodenraumsegmenten die nur 20 bis 50 µm dicken Streifen, Bänder oder Folien aus Platin sowohl auf dem flexiblen Dichtmaterial aufliegen, als auch durch Dichtstreifen aus dem gleichen Material abgedeckt und beim Zusammenbau beidseitig angepreßt werden, sind diese Zwischenkontakte zuverlässig abgedichtet. Diese erfinderische Lösung beruht auf der Erkenntnis, daß die Probleme bei den bisherigen Dichtungen an den Zwischenkontakten dadurch entstanden sind, daß sich zwischen den aus PVC-Hart bestehenden Anodenisolierrplatten und den Verbundelektroden unter ungünstigen Bedingungen ein Säurefilm ausbilden konnte, der infolge der dann anodischen Polarisation der Graphit-Kontaktflächen im Dauerbetrieb zu Korrosionen und damit verbundenen Ausfällen kommen konnte.

Durch die erfindungsgemäß beidseitig einzusetzenden flexiblen Materialien in Verbindung mit den nur sehr dünnen Platinfolien werden diese im Dauerbetrieb auftretenden Korrosionen verhindert. Durch die relativ geringen Abstände zwischen den Kontaktstreifen ergeben sich trotz höherer Strombelastung, bezogen auf die verfügbare Kathodenfläche, relativ kleine durch die geringen Querschnitte der Platinfolien zu transportierende Ströme und damit bei etwa gleichem spezifischen Platineinsatz wie bei den Verbundelektroden ausreichend niedrige Spannungsabfälle von 0,03 bis 0,1 V in den Anoden.

Zur Abdichtung nach außen tragen die außerhalb der als Separatoren eingelegten Ionenaustauschermembranen umlaufenden O-Ringdichtungen bei. Sie verhindern insbesondere, daß durch die Membranen geringe Flüssigkeitsmengen seitlich nach außen transportiert werden und begrenzen den zur sicheren Abdichtung erforderlichen Anpreßdruck.

In den Ansprüchen 2 bis 11 werden diese im Anspruch 1 enthaltenen Merkmale weiter ausgestaltet, auch in Varianten. So können je nachdem, ob die höhere Stromkapazität oder die geringere Zellspannung Priorität haben, 30 bis 80% der verfügbaren Elektrodenfläche mit gleichmäßig verteilten Platinstreifen oder Platinbändern oder die gesamte Fläche mit einer Platinfolie belegt werden. Damit kann das Verhältnis zwischen der Kathodenfläche und der wirksamen Anodenfläche variiert und dem speziellen Anwendungsfall angepaßt werden. Auch eine teilweise Abdeckung der Oberfläche der Platinbänder oder -folien mittels durchbrochener Folien aus Tantal, Titan oder einem geeigneten Kunststoff, z. B. PTFE, kann erfindungsgemäß als Mittel zur Anpassung der anodischen Stromdichte eingesetzt werden.

Bei der Peroxodisulfatelektrolyse führen bekanntlich anodische Stromdichten im Bereich von 4 bis 6 kA/m² zu den günstigsten Ausbeuten. Da die anteiligen Anschaffungskosten in Form der Abschreibungen durch höhere Stromstärken bei angepaßtem Verhältnis von Anodenfläche zu Kathodenfläche deutlich stärker verringert werden als die Stromkosten durch die höheren Zellspannungen ansteigen, ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Zellenkonstruktion mit einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit verbunden. Dabei kann der Erhöhung der Zellspannung durch die höhere Stromdichte an der Kathode und in der Ionenaustauschermembran dadurch entgegengewirkt werden, daß die anodische Stromdichte im Rahmen der angegebenen Spanne reduziert wird und der Abstand Anode-Ionenaustauschermembran auf maximal 2 mm weiter verringert werden kann. Damit wird gleichzeitig die Stromkonzentration auf über 1000 A/l erhöht, womit günstigere Voraussetzungen für hohe Stromausbeuten der Persulfatbildung geschaffen werden.

Durch Abstandsstreifen oder Spacer aus geeigneten Kunststoffen kann der Abstand Anode-Membran in bekannter Weise fixiert werden. Auf der Kathodenseite können die Kathodenräume in die Graphitgrundkörper eingearbeitet werden, insbesondere in Form parallel durchströmter Kanäle bei Nutzung des Gas-Lift-Prinzips. Aber auch das Einbringen von Metallkathoden, z. B. aus Edelstahl, Nickel oder Blei ist bei dieser Zellenkonstruktion wahlweise möglich. Letzteres ermöglicht auch eine alkalische Einstellung des Katholyten, was bei Kathoden aus imprägniertem Graphit zu erhöhter Korrosion führen würde. Damit können diese Elektrolysezellen auch zur kombinierten Herstellung von Peroxodisulfat und Alkalilauge eingesetzt werden.

Technische Daten bipolarer Persulfat-Elektrolysezellen

		Vergleichszellen			Zellen gemäß Erfindung		
		EZ II DD-PS 99 548	EZ III DD-PS 99 548	RZ 01/02 DE-PS 4211555	Beisp. 3 hohe Bauart	Beisp. 6 niedrige Bauart	Beisp. 7 große Kapazität
Höhe d. Elektrodenplatte	mm	660	2 000	2 000	2 000	750	2 000
Breite d. Elektrodenplatte	mm	1 100	1 100	300	320	620	620
Stärke d. Elektrodenplatte	mm	49	58	41	38	36	36
Gewicht d. Elektrodenplatte	kg	61	200	35	38	28	70
Nennstromstärke	kA	0,55	1,20	0,50	1,00	0,75	2,00
Nennstromdichte (bezogen auf die Plattenfläche)	kA/m ²	0,76	0,60	0,83	1,56	1,61	1,61
anodische Stromdichte	kA/m ²	5,0	5,0	6,0	4,2	4,0	4,2
Strömstärke je Grundflächeneinheit	kA/m ²	10,2	18,8	40,7	82,2	33,6	89,6
spez. Plattengewicht bezogen auf Stromstärke	kg/kA	111	167	70	38	37	35

In der Tabelle sind wichtige Daten der in den Figuren und den Beispielen näher beschriebenen Varianten der erfindungsgemäßen Persulfat-Elektrolyseure denen der bekannten technischen Bipolarzellen mit Graphitgrundkörpern gegenübergestellt.

Es wird deutlich, daß die für die Wirtschaftlichkeit wichtigen Kennziffern Stromstärke je Grundflächeneinheit sowie Gewicht der Elektrodenplatte je kA Strombelastung ganz beträchtlich verbessert werden konnten. Dies gilt mit einigen Einschränkungen auch für Elektrolysezellen geringerer Bauhöhe, so daß eine vertikale Maßstabsvergrößerung zur Erzielung ausreichend großer Stromkapazitäten nicht unbedingt erforderlich ist. Auch bei den für eine Nennstrombelastung von 2 kA ausgelegten Elektrodenplatten eines Peroxodisulfat-Elektrolyseurs großer Stromkapazität bleibt das Plattengewicht mit ca. 70 kg noch relativ gering, so daß die Elektrodenplatten bei der Fertigung und Montage noch gut handhabbar sind. Da die Grundkörper aus imprägniertem Graphit neben den Platinelektroden die Kosten für die Fertigung der Elektrolysezelle entscheidend mitbestimmen, ist die Verringerung des Gewichtes der Elektrodenplatte je kA Strombelastung eine wichtige Voraussetzung für niedrigere Anschaffungskosten. Gerade diese Kennziffer konnte gegenüber den bisherigen Zellenkonstruktionen besonders stark verringert werden.

Die erfindungsgemäßen Elektrolysezellen können in bekannter Weise über eine Dosierung kontinuierlich von den Elektrolytlösungen durchströmt werden, wobei die gebildeten Gase in nachgeschalteten Trennvorrichtungen abgeschieden werden. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Anodenräume und/oder Kathodenräume über äußere, auch als Trennvorrichtungen für die gebildeten Gase und gegebenenfalls Feststoffe (z. B. pulverförmig abgeschiedene Metalle oder kristalline Peroxodisulfate) dienende Gefäße zu Umlaufsystemen verbunden werden. Dabei ist es meist von Vorteil, mehrere dieser Umlaufsysteme im Sinne einer Reaktorkaskade nacheinander vom Elektrolyten durchströmen zu lassen. Der Umlauf kann sowohl durch Pumpen als auch unter Nutzung des Auftriebes der entwickelten Gase angetrieben werden. Dabei können die nacheinander durchströmten Umlaufsysteme sowohl zwischen mehreren getrennten Elektrolysezellen als auch zwischen mehreren Segmenten einer Elektrolysezelle ausgebildet werden. Auch die beiden Hälften einer Elektrodenplatte können unterschiedlichen Umlaufsystemen zugeordnet werden, wenn die Zu- und Abläufe beidseitig getrennt aus den Elektrodenplatten herausgeführt werden.

Zur Wärmeabführung können in die Elektrodengrundkörper aus imprägniertem Graphit Kühlkanäle in an sich bekannter Weise anodenseitig eingearbeitet werden. Es kann aber auch günstig sein, in die Elektrolytumlaufsysteme Wärmeaustauscher zur Kühlung oder Temperierung zu integrieren und dort zentral die Joulsche Wärme abzuführen. Dies ist besonders für größere Zelleneinheiten zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure oder Peroxodisulfaten mit Zwangskreislauf für den Anolyten mit folgenden Vorteilen verbunden:

- Die Elektrodenplatten aus imprägniertem Graphit können schmaler ausgeführt werden und der Fertigungsaufwand wird geringer.
- Der Anolyt wird direkt gekühlt, um einen vergleichbaren Kühleffekt zu erreichen genügt ein 5 bis 10°C

wärmeres Kühlmedium.

— Der Katholyt wird nur indirekt über die Ionenaustauschermembranen gekühlt und nimmt eine um 10 bis 20°C höhere Temperatur an als bei direkter Kühlung der Elektrodenplatten. Das wirkt sich günstig auf die elektrische Leitfähigkeit des Katholyten und damit auf die Zellspannung aus.

Ausführungsbeispiele

Die Fig. 1 und 2 sollen das Konstruktions- und Funktionsprinzip einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Bipolarzelle verdeutlichen.

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt durch zwei Elektrodenplatten mit je vier durch Zwischenkontakte getrennten Segmenten im elektrochemisch wirksamen Bereich. Die eine anodische Halbzelle ist in ihre Baugruppen zerlegt dargestellt

Fig. 2 zeigt das Schaltschema einer Zellenvariante mit einer in den Anolytkreislauf integrierten Kühlung, wobei die beiden aus je zwei Anodensegmenten bestehenden Hälften der anodischen Halbzellen zwei getrennten, nacheinander vom Anolyten im Sinne einer Reaktorkaskade durchströmten Kreislaufsystemen zugeordnet sind.

Beispiel 1

Anhand der Fig. 1 soll zunächst der Grundaufbau der neuen Bipolarzelle erläutert werden. In den Grundkörper 1 aus flüssigkeitsdicht imprägniertem Graphit sind kathodenseitig in bekannter Weise die parallel durchströmten Kathodenkanäle 2 eingearbeitet. Anodenseitig in den Graphitgrundkörper eingesenkt und mit Ausnehmungen für die Kontaktstreifen 3 versehen ist die Anodenisolerplatte 4 aus EPDM eingeklebt. Auf dieser Anodenisolerplatte befinden sich die Anoden 5, bestehend aus waagrecht angeordneten, gleichmäßig über die Elektrodenhöhe verteilten Platinbändern von 20 mm Breite und 25 µm Stärke. Sie liegen auf den Kontaktstreifen 3 aus Graphit direkt auf. Abgedeckt werden die seitlichen Kontakte durch die Anodendichtrahmen 6, die Kontaktstreifen der Zwischenkontakte durch Dichtstreifen 7 aus EPDM. Durch sie wird der Anodenraum in mehrere parallel durchströmte Anodenraumsegmente 8 unterteilt, in die zur Abstandshaltung zwischen den Anoden 5 und den Ionenaustauschermembranen 9 Spacer 10 aus Polypropylen eingelegt sind. Beim Zusammenpressen der Filterpressenzelle werden die Platinbänder durch die Dichtrahmen bzw. Dichtstreifen sowohl auf die Kontaktstreifen aus Graphit zur Sicherung des Stromüberganges Graphit — Platin, als auch auf die flexible EPDM-Isolierplatte zur Sicherung der Abdichtung Anodenraum — Graphitkontaktstreifen aufgepreßt. Kathodenseitig ist zur sicheren Abdichtung nach außen eine umlaufende O-Ringdichtung 11 angeordnet. Die Ionenaustauschermembranen werden bei der Montage in der Weise positioniert, daß sie innerhalb dieser umlaufenden O-Ringdichtung abschließen. Dadurch wird eine Abdichtung auch der Membran nach außen gewährleistet, so daß selbst ein geringer Elektrolyttransport nach außen durch die Kapillaren der Membranen ausgeschlossen ist.

Beispiel 2

In der Fig. 2 werden zwei Hälften der anodischen Halbzellen dargestellt, die mit getrennten Ein- und Austritten 12, 13 für den Anolyten versehen sind. Jede dieser Hälften ist über eine Umlaufpumpe 14 mit einer äußeren Rückströmeinheit 15 verbunden, in welche die Gasabtrennzone 16 und der Wärmeaustauscher 17 integriert sind. Die rechte Rückströmeinheit ist mit dem Anolytzulauf 18, die linke mit dem Anolytauslauf 19 ausgestattet. Beide Umlaufsysteme werden über den Anolytüberlauf 20 miteinander gekoppelt. Die gebildeten Anodengase werden durch den Gasaustritt 21 abgeleitet. Außerdem sind im Bild die Anoden aus Platin 5, die auf der Anodenisolerplatte 4 aufliegenden Anodendichtrahmen 6 und Dichtstreifen 7 ersichtlich, durch welche die Kontaktstreifen 3 abgedeckt werden. Die Dichtstreifen unterteilen den Anodenraum in vier Anodenraumsegmente 8, von denen je zwei durch den längeren mittleren Dichtstreifen abgegrenzt und den beiden getrennten Umlaufsystemen zugeordnet sind.

Beispiel 3

Eine Persulfat-Recycling-Elektrolysezelle zur Regeneration von Ätz- und Beizlösungen für Kupfer bestand aus drei bipolaren Elektrodenplatten und zwei Randplatten mit Stromzuführung. Die Platten mit integrierter Kühlung waren 2 000 mm hoch, 320 mm breit und 38 mm stark. Der Anodenraum war durch je einen mittleren Kontaktstreifen, abgedeckt durch einen 3 mm starken Dichtstreifen aus EPDM, in zwei Anodenraumsegmente unterteilt. Als Anoden dienten 30 mm breite Platinbänder, 20 µm stark, die quer über die beiden seitlichen und den mittleren Kontaktstreifen aus imprägniertem Graphit positioniert wurden und die die gesamte verfügbare Elektrodenfläche einnehmen. Zur Abstandshaltung Anode-Ionenaustauschermembran und zur Anpassung der anodischen Stromdichte dienten in die Anodenraumsegmente eingelegte Tantalmasken aus Tantalfolie 30 µm stark mit senkrechten ca. 2 mm hohen Rippen im Abstand von 30 mm und dazwischen angeordneten Langlöchern, die etwa 67% der Platinfläche freilassen. Dadurch ergaben sich bei einer Nennstromstärke von 1 kA anodische Stromdichten von ca. 0,42 kA/m². Alle vier Anodenräume wurden parallel von der zuvor im Kathodenraum in bekannter Weise weitgehend entkupferten, zu regenerierenden Beizlösung durchströmt (keine Kaskadenschaltung). Dagegen wurde der Katholyt über eine äußere Trennvorrichtung zur Abtrennung des abgeschiedenen Kupferpulvers sowie der Gase mittels Gas-Lift im Kreislauf geführt. Die regenerierte Beizlösung enthielt 120 g/l Natriumperoxodisulfat, die Stromausbeute lag bei 76%, die Zellspannung bei 4,8 V.

Beispiel 4

In der gleichen Peroxodisulfat-Recycling-Elektrolysezelle, wie sie im Beispiel 3 beschrieben ist, wurden die anodisch aufgetragenen Platinbänder mit einer Tantal-Lochmaske abgedeckt, die im Gegensatz zu Beispiel 3 nur etwa 33% der Platinfläche frei ließen. Bei der auf 0,5 kA abgesenkten Nennstromstärke konnte die Zellspannung bei etwa gleicher Stromausbeute der Natriumpersulfatbildung von ca. 77% von 4,8 auf 4,1 V abgesenkt werden, allerdings bei einem auf etwa die Hälfte reduzierten Durchsatz an der zu regenerierenden Beizlösung.

Beispiel 5

In der gleichen Elektrolysezelle des Beispiels 5 wurde eine bei der Synthese von Pflanzenschutzmitteln in der chemischen Industrie anfallende reale Prozeßlösung zum Zwecke des anodischen Schadstoffabbaus elektrolysiert. Die Lösung enthielt neben einer großen Menge anorganischer Neutralsalze (ca. 200 g/l Na_2SO_4) etwa 7 g/l organische Verbindungen (charakterisiert durch den Summenparameter TOC). Dann entfielen etwa 190 mg/l auf Organohalogenide (charakterisiert durch den Summenparameter AOX). Es bestand die Aufgabe, diese organischen Verbindungen, besonders die toxischen Organohalogenverbindungen zu mindestens 90% abzubauen. Dazu wurde die Elektrolysezelle mit 30 l/h dosiert, der Elektrolysestrom auf 4-500 A eingestellt und die Temperatur auf 70°C einreguliert. In der austretenden Prozeßlösung wurden bestimmt:
 Gehalt an TOC 500 mg/l das entspricht einem Umsatz von 92,5%
 Gehalt an AOX 13 mg/l, das entspricht einem Umsatz von 93,2%
 Die Zellspannung lag bei 3,8 V. Je m³ der weitgehend entgifteten Prozeßlösung wurden 66,7 kA bzw. 253 kWh Elektrolysestrom benötigt.

Beispiel 6

Eine zur Herstellung bzw. Regenerierung von Peroxodischwefelsäure ausgelegte Elektrolyseanlage mittlerer Kapazität besteht aus vier Elektrolyseeinheiten, die nacheinander von den Elektrolytlösungen durchströmt werden und die jede aus 20 Einzelzellen gemäß Beispiel 1 mit integrierten Kühlkanälen bestehen. Die Dimensionierung der Elektrodenplatten und deren Nennstrombelastung sind der Tabelle zu entnehmen. Die Anoden bestehen aus 30 über die gesamte Breite gehende und über eine Höhe von 600 mm gleichmäßig verteilte Platinstreifen von 15 mm Breite und 25 µm Stärke. Es ergibt sich für die gesamte Elektrolysezellenkaskade eine Stromkapazität von $4 \cdot 20 \cdot 0,75 = 60 \text{ kA}$.

Damit lassen sich bei ca. 20°C Austrittstemperatur Stromausbeuten um die 80% erreichen, woraus sich ein Durchsatz von 10,7 l/min Perschwefelsäure mit 270 g/l bzw. 174 kg/h $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ergibt.

Beispiel 7

Ein Elektrolyseur großer Stromkapazität, insbesondere geeignet zur Herstellung von Natriumperoxodisulfat, besteht aus 39 bipolaren Elektrodenplatten gemäß den Fig. 1 und 2 sowie zwei monopolaren Randplatten mit Stromzuführung. Die Elektrodenplatten sind 2000 mm hoch und 620 mm breit (weitere Kennziffern s. Tabelle). Durch Verlagerung der Kühlung in die beiden Elektrolytumlaufsysteme gelang es, trotz der größeren Plattenhöhe die Plattenstärke bei 36 mm wie im Beispiel 6 zu belassen. Die Anodenisolerplatten sowie die Anodendichtrahmen und die Dichtstreifen bestehen aus 2 mm EPDM. Die Anoden aus Platin bestehen aus 15 mm breiten Platinbändern mit einer Stärke von 30 µm. Je 80 dieser Bänder sind in gleichmäßigen Abständen auf die gesamte wirksame Elektrodenhöhe von 1500 mm verteilt. Durch die in die vier Anodenraumsegmente eingelegten Spacer aus Polypropylen erfolgt die Abstandshaltung der Anoden zur Kationenaustauschermembran. Die Anodenraumhälften von je 20 Einzelzellen sind mit je einer äußeren Rückströmeinheit mit integriertem Röhrenwärmeaustauscher aus imprägniertem Graphit und Gasabtrennzone über je eine Umlaufpumpe verbunden. Die dadurch ausgebildeten 4 Umlaufsysteme für den Anolyten sind mittels Anolytüberlaufleitungen miteinander zu einer Kaskade von vier Umlaufreaktoren verbunden.

Unter Verwendung einer Technikumszelle, bestehend aus vier hydrodynamisch gekoppelten repräsentativen Teilzellen dieses Elektrolyseurs großer Stromkapazität wurden bei der Herstellung von Natriumperoxodisulfat (210 g/l) Stromausbeuten von 78% und Zellspannungen von 4,7 V erreicht. Daraus ergibt sich für den technischen Elektrolyseur bei der Nennstromstärke von 2 kA je Platte eine Stromkapazität von 80 kA, eine Gesamtspannung von 188 V und ein Durchsatz an Natriumpersulfat von 277 kg/h. Der spezifische Gleichstromverbrauch beträgt 1,36 kWh/kg NaPS.

Bezugszeichenliste

- 1 Grundkörper aus flüssigkeitsdicht imprägnierten Graphit
- 2 Kathodenkanäle
- 3 Kontaktstreifen
- 4 Anodenisolerplatte
- 5 Anoden aus Platin
- 6 Anodendichtrahmen
- 7 Dichtstreifen
- 8 Anodenraumsegmente
- 9 Ionenaustauschermembran

- 10 Mittel zur Abstandshaltung Anoden-Ionenaustauschermembranen (z. B. Spacer)
- 11 O-Ringdichtung
- 12 Eintritte in die Anodenraumsegmente
- 13 Austritt aus den Anodenraumsegmenten
- 14 Umlaufpumpen
- 15 Rückströmeinheit
- 16 Gasabtrennzone
- 17 Wärmeaustauscher
- 18 Anolytzulauf
- 19 Anolytauslauf
- 20 Anolytüberlauf
- 21 Gasaustritt

5

10

Patentansprüche

1. Bipolare Filterpressenzelle zur Durchführung von anodischen Oxidationen am glatten Platin, insbesondere zur Generation und Regeneration von Peroxodisulfatlösungen und zum Schadstoffabbau, bestehend aus Spannrahmen, monopolaren Elektrodenplatten mit Stromzuführung und bipolaren Elektrodenplatten, zwischen den Elektrodenplatten eingespannten Ionenaustauschermembranen als Separatoren, äußeren Zu- und Abführungsleitungen sowie äußeren Trennvorrichtungen für die Elektrolysemedien, wobei die Elektrodenplatten folgende Merkmale aufweisen:
 - a) Grundkörper (1) aus flüssigkeitsdicht imprägniertem Graphit,
 - b) kathodenseitig in die Grundkörper (1) eingearbeitete oder darauf aufgebrachte kathodische Halbzellen, bestehend aus den Kathoden, den Kathodenräumen und Mitteln zur Abstandshaltung Kathode-Membran,
 - c) anodenseitig auf die Grundkörper (1) aufgebrachte anodische Halbzellen, bestehend aus Anodenisolerplatten (4), Anodendichtrahmen (6), den Anoden und Mitteln zur Abstandshaltung Anoden-Membran (10),
 - d) an den Stirnseiten der Grundkörper (1) herausgeführte Ein- und Austritte (12, 13), die mit den äußeren Zu- und Abführungsleitungen sowie den äußeren Trennvorrichtungen für die Elektrolysemedien verbunden sind,
 gekennzeichnet dadurch, daß
 - e) die Anoden (5) durch querliegende Streifen, Bänder oder Folien aus glattem Platin einer Dicke von 20 bis 50 µm gebildet werden, die auf senkrechten, im Abstand von 10 bis 250 mm vorzugsweise 50 bis 150 mm angeordneten Kontaktstreifen (3) aus imprägniertem Graphit aufliegen,
 - f) die Anodenisolerplatten (4) aus einem flexiblen, vorzugsweise thermisch beständigen Kunststoff, z. B. EPDM, bestehen und mit Ausnehmungen für die senkrechten Kontaktstreifen versehen sind,
 - g) die Kontaktstreifen (3) durch die Anodendichtrahmen (6) sowie senkrechte Dichtstreifen (7) aus einem flexiblen, vorzugsweise thermisch beständigen Kunststoff, z. B. EPDM, abgedeckt sind,
 - h) die Abdichtung nach außen durch eine in die Grundkörper (1) eingesenkte, außerhalb der Kontaktstreifen (3) und außerhalb der Ionenaustauschermembranen (9) umlaufende O-Ring-Dichtung (11) erfolgt.
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Anoden (5) in Form von Streifen oder Bändern aus Platin 30 bis 80% der verfügbaren Elektrodenfläche einnehmen und gleichmäßig über die Höhe des Anodenraumes verteilt sind.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Anoden (5) in Form von Folien aus Platin die gesamte verfügbare Elektrodenfläche einnehmen.
4. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß anodenseitig Kühlkanäle in die Grundkörper (1) eingearbeitet sind.
5. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Kathoden aus Graphit bestehen und die Kathodenräume in Form von senkrechten Kathodenkanälen (2) in die Grundkörper (1) eingearbeitet sind.
6. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Kathoden aus Metallen, z. B. Edelstahl, Nickel, Blei, bestehen und elektrisch leitend mit dem Grundkörper (1) verbunden sind.
7. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil der Platinoberfläche mittels durchbrochener Folien aus Tantal, Titan oder geeignetem Kunststoff, z. B. PTFE, abgedeckt ist.
8. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß als Mittel zur Abstandshaltung Anoden-Membran und/oder Kathode-Membran Spacer aus Kunststoff eingelegt sind.
9. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Anodenräume und/oder Kathodenräume über äußere, auch als Trennvorrichtung für die gebildeten Gase und gegebenenfalls Feststoffe dienende Rückströmeinheiten zu Umlaufsystemen verbunden sind, von denen mehrere im Sinne einer Reaktorkaskade nacheinander vom Elektrolyten durchströmt werden.
10. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Elektrolytumlaufsysteme durch den Auftrieb der entwickelten Gase angetrieben werden.
11. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß in die Elektrolytumlaufsysteme Wärmeaustauscher (17) integriert sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

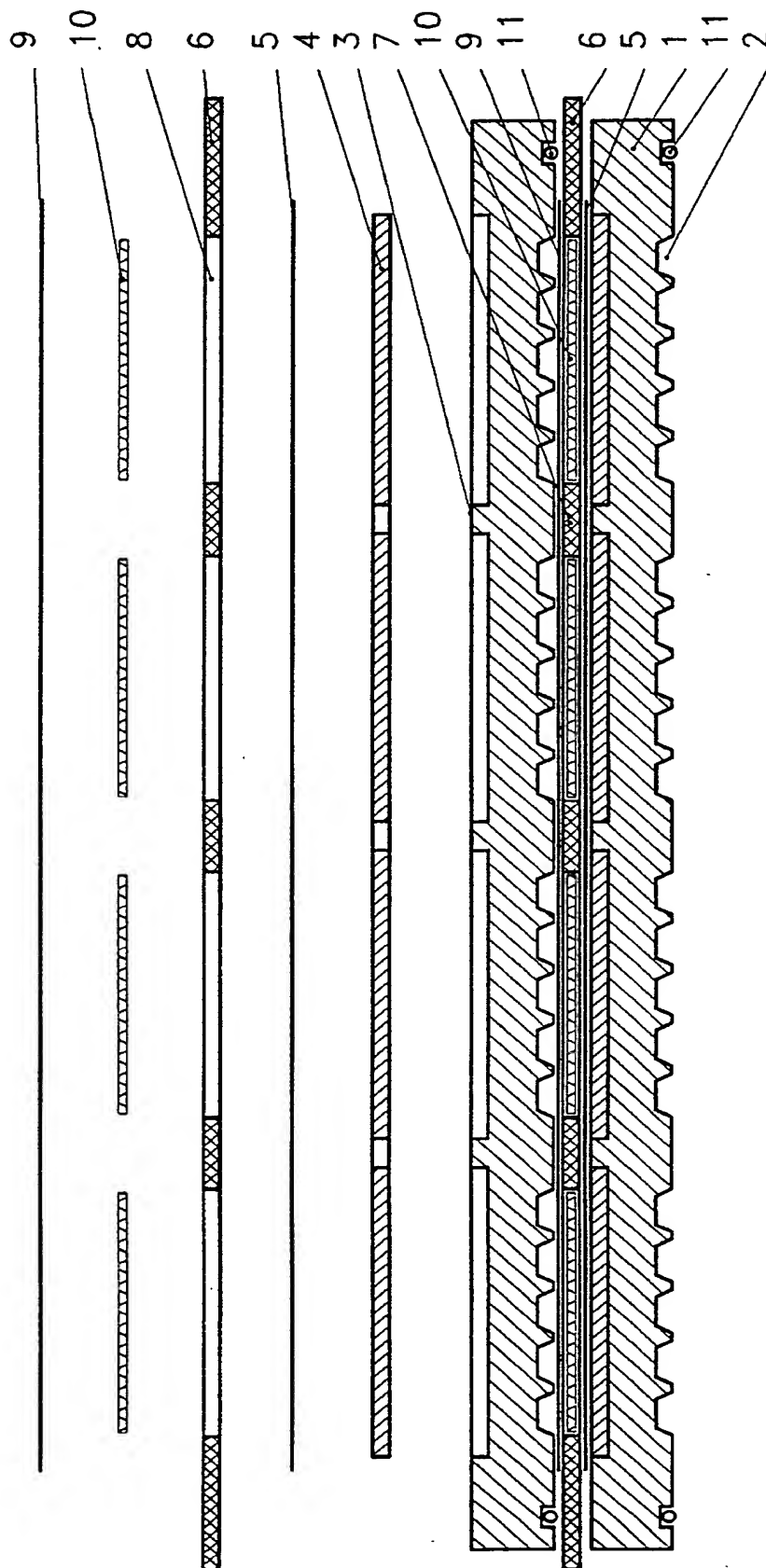
55

60

65

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1

508 049/419

Figur 2

